

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-93307

(43)公開日 平成6年(1994)4月5日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 2 F 7/04		D		
H 0 1 B 1/16		Z 7244-5G		
H 0 5 K 1/09		Z 6921-4E		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 6 頁)

(21)出願番号	特願平4-244695	(71)出願人	000003506 第一工業製薬株式会社 京都府京都市下京区西七条東久保町55番地
(22)出願日	平成4年(1992)9月14日	(71)出願人	000224798 同和鉱業株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目8番2号
		(72)発明者	末廣 雅利 京都府京都市西京区川島栗田町50-8
		(72)発明者	菅野 克夫 京都府京都市西京区牛ヶ瀬川原口町37
		(74)代理人	弁理士 角田 嘉宏

(54)【発明の名称】 メッキ付け可能な厚膜銅導体ペースト組成物

(57)【要約】

【目的】 焼成された銅導体上に無電解あるいは電解によるメッキ処理を行って後においても、無機誘電体との間で接着強度の劣化の少ないメッキ可能な厚膜銅導体ペースト組成物を提供する。

【構成】 下記配合の無機粉末70～95重量部と有機ビヒクル5～30重量部からなるメッキ付け可能な厚膜銅導体ペースト組成物である。無機粉末は、「銅粉末100重量部」と「PbOとSiO<sub>2</sub>とB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とアルカリ金属酸化物からなるガラスフリット3～10重量部」と「酸化チタン粉末0.1～3重量部」と「酸化亜鉛粉末0.5～3重量部」からなるものであり、上記アルカリ金属酸化物とはLi<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>OおよびK<sub>2</sub>Oのうちの1種以上からなるものをいう。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記配合の無機粉末70～95重量部と有機ビヒクル5～30重量部からなるメッキ付け可能な厚膜銅導体ペースト組成物。無機粉末は、「銅粉末100重量部」と「 $PbO$ と $SiO_2$ と $B_2O_3$ とアルカリ金属酸化物からなるガラスフリット3～10重量部」と「酸化チタン粉末0.1～3重量部」と「酸化亜鉛粉末0.5～3重量部」からなるものであり、上記アルカリ金属酸化物とは、 $Li_2O$ 、 $Na_2O$ および $K_2O$ のうちの1種以上からなるものをいう。

【請求項2】 ガラスフリットの組成が、 $PbO$ 50～70重量部で、 $SiO_2$ 20～40重量部で、 $B_2O_3$ 5～15重量部で、アルカリ金属酸化物のうちの1種以上のもの0.5～10重量部であることを特徴とする請求項1記載のメッキ付け可能な厚膜銅導体ペースト組成物。

【請求項3】 酸化チタン粉末が、ルチル型、ブルックイト型またはアナターゼ型のうち1種以上の構造を有することを特徴とする請求項1記載のメッキ付け可能な厚膜銅導体ペースト組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はメッキ付け可能な厚膜銅導体ペースト組成物に関し、詳しくはアルミナなどの無機誘電体に焼き付けた後、その焼成銅導体上に無電解メッキあるいは電解メッキが可能であり、さらにメッキ後の無機誘電体と焼成銅導体とが優れた密着性を有する、メッキ付け可能な厚膜銅導体ペースト組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 厚膜導体組成物は、導電性金属および無機バインダーが微粉末状で有機媒体中に分散し、さらに必要に応じて他の添加剤が配合されたもので、厚膜導体はハイブリッド回路を始めとする種々の電子部品構成材料として使用されている。この導体に対しては、電気伝導性、半田濡れ性、耐半田溶解性および基板に対する接着性などが要求されており、この要求特性に応じて各種の添加剤が選択使用されている。

【0003】 さて、銅を導電性金属として用いる厚膜導体は、金、銀、白金、パラジウムなどの高価な貴金属を導電性金属とする厚膜導体のコストを低減させるという目的で導入されたが、最近になって銅自身のもつ特性、特に高周波特性が着目され、種々の方法で各方面に応用されている。

【0004】 ところが、銅を導電性金属として用いた場合、従来の金、銀、白金、パラジウムなどの貴金属を用いた厚膜導体に比べて不都合な点がある。例えば、銅を焼き付けた基板は空气中で容易に銅表面が酸化されやすく、そのため半田濡れ性が悪くなったり、金線やアルミニウム線のワイヤーボンディングが難しくなりするこ

とがある。これらの問題を回避する方策として、銅導体上に酸化されにくいメッキを施すことが考えられるが、従来の銅導体ペーストでは、メッキ時のメッキ液により銅導体と無機誘電体との接着性が大きく劣化した。

【0005】 この厚膜銅導体ペースト組成物に関しては、トレプトー (Treptow) の米国特許第2993815号には、「5～50重量部の銅または酸化銅および1重量部の還元抵抗性ガラスフリットからなり、500～1050℃で2段階焼成して銅導体層を形成するプリント回路用導体組成物」が開示され、フリードマン (Friedman) の米国特許第3647532号には、「酸化カドミウムを含むホウケイ酸鉛ガラスをバインダーとする銅、ガラス組成物」が開示され、ホフマン (Hoffman) の米国特許第4070518号には、「特に誘電体上で使用する85～97重量部の銅粉末と、3～15重量部のCd、Biを含まないアルミナホウ酸ガラスフリットからなる導体組成物」が開示され、グリエル (Grier) 等の米国特許第4072771号には、「表面を予備酸化した銅粉とアルミナホウケイ酸鉛ガラスからなり、酸化銅は固形分の1～5重量部であり、ガラスフリットは固形分の1～10重量部である導体組成物」が開示されている。

【0006】 また、ミッチェル (Mitchell) の米国特許第4182919号には、「銅86～97重量部、酸化銅1～7重量部および少なくとも75重量部の酸化ビスマスを含むガラスフリット1～7重量部からなる導体組成物」が開示され、プロバンス (Provance) の米国特許第4322316号には、「ホウ素7～27重量部、ガラスフリット0～35重量部、残部酸化銅からなる導体組成物」が開示され、レリック (Rellick) の米国特許第4323483号には、「銅、酸化銅、酸化鉛およびビスマス酸化物からなり、ガラスフリットを必要としない導体組成物」が開示され、シウタ (Siuta) 等の米国特許第4521329号には、「酸化物被覆を有する銅粉末と300～700℃の軟化点を持つ無機バインダーからなる導体組成物」が開示され、さらに、マコーミック (MacCormick) 等のヨーロッパ特許第0068167号には、

「銅65～80重量部、酸化銅0～6重量部およびBiを含まない低軟化点ガラス3～8重量部からなる導体組成物」が開示されている。上記したように、銅導体組成物に関する多数の文献が公知であるが、いずれも銅導体上へのメッキ付けに関しては考慮されていない。

【0007】 一方、厚膜ペースト上へのメッキに関しては、例えば、特開昭56-125889号には、「耐熱性絶縁基板上へPd、Pt化合物を含むペーストを塗布、焼成後、Ni、CuまたはCoを無電解メッキすることで回路を形成する方法」が開示され、また厚膜印刷基板の製造法に関し、特開平3-124091号には、「アルミナセラミック基板に銅ペーストを印刷し、焼成した銅厚膜の電極部に無電解メッキ法でNi-Au層を設ける方法」が開示され、さらに、特開平3-1756



89号には、「導体パターン上にNiまたはCoを含有する物質よりなるメッキ層を無電解メッキにて形成し、厚膜回路基板を得る方法」が開示されている。このように、導体上へ無電解メッキでメッキ層を形成する方法が各種提案されているが、本発明に関連のある銅導体ペーストの組成に関しては開示されていない。

【0008】以上詳述したように、メッキが可能な銅導体ペースト組成物に関する有用な技術は開示されていない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような現状に鑑みてなされたものであって、その目的は、焼成された銅導体上に無電解あるいは電解によるメッキ処理を行った後においても無機誘電体との間で接着強度の劣化の少ないメッキ付け可能な厚膜銅導体ペースト組成物を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために本発明者は種々検討を重ねた結果、ガラスフリットとして特定成分のものを使用し、さらに酸化チタン粉末と酸化亜鉛粉末を併用することで、メッキ後の無機誘電体との接着強度の強い厚膜銅導体ペースト組成物を得るに至ったのである。

【0011】すなわち、本発明の要旨は、下記配合の無機粉末70～95重量部と有機ビヒクル5～30重量部からなるメッキ付け可能な厚膜銅導体ペースト組成物にある。この無機粉末は、「銅粉末100重量部」と「PbOとSiO<sub>2</sub>とB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とアルカリ金属酸化物からなるガラスフリット3～10重量部」と「酸化チタン粉末0.1～3重量部」と「酸化亜鉛粉末0.5～3重量部」からなるものであり、上記アルカリ金属酸化物とは、Li<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>OおよびK<sub>2</sub>Oのうちの1種以上からなるものをいう。

【0012】ガラスフリット中の各無機物の配合としては、PbO50～70重量部、SiO<sub>2</sub>20～40重量部、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>5～15重量部およびアルカリ金属酸化物のうちの1種以上のもの0.5～10重量部であるのが好ましい。更に、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、MgO、ZnO、BaOおよびSrOのうちの1種以上のものを必要に応じて10重量部以下の範囲内で添加することができる。

【0013】また、酸化チタン粉末としては、ルチル型、ブルッカイト型またはアナターゼ型構造のものが知られているが、これら結晶構造のうちどの構造のものを用いてもよく、また2種以上を用いることもできる。

【0014】本発明でいう銅粉末とは、平均粒径が0.5～10μm、タップ密度が2～5g/cm<sup>3</sup>のものを指しており、粉末形状は球状、フレーク状、樹脂状のいずれでもよい。また、自然環境下で銅粉表面が酸化される程度の酸素を含有してもよく、その量は銅粉中の酸素含

有量として1重量%以下である。

【0015】また、有機ビヒクルとは、エチルセルロース、(メタ)アクリル樹脂、ポリエステル樹脂等をブチルカルビトールアセテート、ターピネオール等の樹脂成分を溶解することのできる溶媒で溶解したものを指し、当業界で一般に使用されているものを使用できる。

【0016】本発明のメッキ付け可能な厚膜銅導体組成物は、攪拌混合機を用いて混練したのち3本ロールミルで分散安定化させ、ペースト状とすることができる。このペースト組成物は無機誘電体上にスクリーン印刷、転写印刷、ディッピング、またはディスペンサー塗布等の適宜な方法によって塗工することができる。次いで、ペーストを塗布した無機誘電体を100～200℃の温度で乾燥後、850～1060℃の温度範囲内で焼成することができる。焼成雰囲気は、非酸化性が好ましく、N<sub>2</sub>またはAr等の不活性雰囲気を採用することができる。なお、有機樹脂の燃焼促進のため系内に少量の酸素を含有することが好ましい。

【0017】上記ペースト化工程において、ペーストの性状をコントロールするため、メッキ付け可能な厚膜銅導体組成物の特性を損なわない限りにおいて、界面活性剤、可塑剤等を配合することが可能である。

【0018】また、無機誘電体としては、ハイブリッドICやセラミックパッケージ等に使用されているアルミナ基板、窒化アルミニウム基板、ホーロー基板の他に低温で焼成可能なガラス-セラミック基板などを挙げることができる。さらに、セラミックコンデンサーや高周波用途の基板材料、フェライト基板等のセラミック基板を使用することが可能である。

【0019】

【作用】本発明によれば、無機誘電体上に本発明のペーストを塗布焼成することによって、無電解メッキあるいは電解メッキを施した後も無機誘電体と銅導体との密着性は十分に確保され、信頼性のある回路または電極を得ることができる。

【0020】本発明において各成分の配合量を限定した理由は以下に示す通りである。

(無機粉末の組成)

『ガラスフリット』 ガラスフリットの配合量が3重量部未満では、無機誘電体との密着性が不十分であり、一方、その配合量が10重量部を超えると、銅ペーストを塗布した無機誘電体を焼成するときにガラスが銅導体表面にブリードアウトし、その結果メッキ付け時にメッキ金属と銅導体の表面銅とが十分結合せず、密着性が弱くなる。

『酸化チタン粉末』 酸化チタン粉末が0.1重量部未満では、メッキ時の接着強度の劣化が著しく、一方、酸化チタン粉末が3重量部を超えると、メッキ金属と銅導体との密着性が低下する。

『酸化亜鉛粉末』 酸化亜鉛粉末についても本発明の

範囲内で配合することで、酸化チタン粉末と同様の効果があり、両者を併用することで相乗効果が期待できる。

【0021】（ガラスフリットの組成）

『PbO』 PbOはガラスの軟化温度を決定する重要な成分であり、PbOが50重量部未満では、ガラスの軟化温度が高くなり無機誘電体との密着性が十分でなくなる。一方、PbOが70重量部を超えると、メッキ時にPbOが還元されてガラスの破壊につながり、無機誘電体との密着性が劣化する。

【0022】『SiO<sub>2</sub>』 SiO<sub>2</sub>はメッキ液によるガラスの侵食をくい止める効果があり、そのためには、20重量部以上必要であるが、40重量部を超えると軟化点が高くなり過ぎてガラスとしての作用を示さなくなる。

【0023】『B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>』 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はガラスの融剤としての役目を持っているが、多過ぎるとメッキ液に侵食されやすくなり、少な過ぎるとガラスの軟化温度を上げて無機誘電体との密着性向上に対する効果が期待できない。そこで、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は5～15重量部配合するのが好ましい。

【0024】『アルカリ金属酸化物』 アルカリ金属酸化物はガラスの軟化点とガラスの流動化を促進するものであるが、多くなり過ぎるとメッキ液による侵食が大\*

\*きくなり、少な過ぎるとガラスの流動化が起こりにくくなる。そこで、0.5～10重量部配合するのが好ましい。なお、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、MgO、ZnO、BaOおよびSrO等も10重量部以下の範囲内で添加することにより、アルカリ金属酸化物と同様の効果が期待できる。

【0025】（有機ビヒクル）無機粉末70～95重量部に対して有機ビヒクル5重量部未満では、ペースト化に際しペースト状とするのが困難で、一方、有機ビヒクルが30重量部を超えると、焼成後の銅導体がポーラスとなってメッキ液の銅導体への侵食を大幅に助長し、密着性を劣化させる。

【0026】

【実施例】以下に本発明の実施例を説明するが、本発明はこれら実施例により何等限定されるものではない。

【0027】本実施例においては、以下の表1に示すように、銅粉としてはA、Bの2種類を使用し、ガラスフリットとしては以下の表2に示す3種類のもの（C、D、E）を使用した。表2において、配合量は重量部を示す。

【0028】

【表1】

	銅粉 A	銅粉 B
平均粒径 (μm)	1.2	3.0
タツブ密度 (g/cm <sup>3</sup> )	3.0	4.8
比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	0.41	0.23

【0029】

※ ※ 【表2】

	ガラスフリットC	ガラスフリットD	ガラスフリットE
PbO	63	60	55
SiO <sub>2</sub>	25	28	30
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	9	13
Na <sub>2</sub> O	2	2	1
K <sub>2</sub> O		1	1

【0030】そして、以下の表3に示すように配合したものを混合攪拌機にて予備混練した後、3本ロールミルで均一に分散させてペーストを作製した。これらの各ペーストを同表に示す材質の基板に同表記載の各塗布方法で塗布し、120℃で10分間乾燥した。次いで、この各基板を、5ppmの酸素を含有する窒素雰囲気、ピー

ク温度900℃、インアウト60分の条件のベルト式焼成炉で焼成した。そして、焼成した基板をまず溶剤で脱脂し、次いでアルカリ脱脂および酸洗を行い、表面が清浄にされたものについて、表3記載のようにメッキを行った。メッキ条件は、無電解NiおよびAuメッキの場合、あらかじめPd溶液にて活性化処理を行った後にN



i-P系のメッキ浴中で処理を行い、Niを0.1~3  $\mu$ m厚付着させ、さらにその後Auを0.01~0.1  $\mu$ m厚付着させた。一方、電解メッキの場合、洗浄工程は無電解メッキと同一であるが、バレルメッキ法によりNiを1~5  $\mu$ m厚付着させ、引き続き半田メッキを0.5~2  $\mu$ m厚み施した。このようにしてメッキされ\*

\*た各基板に対して半田にてワイヤを固定し、ピール法で引き剥がし強度を測定した。その結果を表3に示す。表3において、配合量は重量部を示す。

【0031】

【表3】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
銅ペースト配合	銅粉	A 100	A 100	A 100	B 100	B 100	B 100
	無機粉	C 5	D 8	E 5	C 5	D 8	E 5
	有機粉末	1	1	2	1	1	2
無機粉末合計		85	85	75	85	85	75
有機ビヒクル		15	15	25	15	15	25
使用基板		アルミナ基板	ガラス—セラミック基板	BaTiO <sub>3</sub> 系セラミックコンデンサー部品	アルミナ基板	ガラス—セラミック基板	BaTiO <sub>3</sub> 系セラミックコンデンサー部品
塗布方法		スクリーン印刷	スクリーン印刷	ディッピング	スクリーン印刷	スクリーン印刷	ディッピング
メッキ方法		無電解Ni 無電解Au	無電解Ni 無電解Au	電解Ni 電解半田	無電解Ni 無電解Au	無電解Ni 無電解Au	電解Ni 電解半田
メッキ後の接着強度 (kg/2mm <sup>2</sup> )		2. 68	3. 16	2. 77	2. 45	3. 09	2. 60

【0032】表3に明らかなように、本実施例に係る厚膜銅導体ペースト組成物は、メッキ後にも実用上十分な接着強度を有していることが分かる。

【0033】

【発明の効果】本発明により、焼成された銅導体上に無電解あるいは電解によるメッキ処理を行って後においても、無機誘電体との間で接着強度の劣化の少ないメッキ可能な厚膜銅導体ペースト組成物を提供することができ

(6)

特開平6-93307

9

10

る。